

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-095942

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

(21)Application number : 08-253593

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

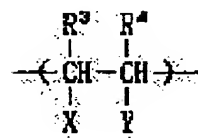
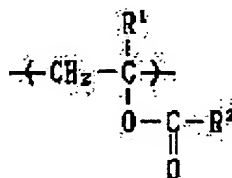
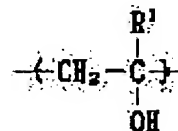
(72)Inventor : KUBODERA SEIICHI

(54) RECORDING LIQUID FOR AQUEOUS INKJET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject recording liquid capable of forming images free from white spots or irregular dots by compounding a recording liquid containing a water-soluble dye with a specific compound at a specific ratio.

SOLUTION: This recording liquid contains a water-soluble dye and also a compound of the formula R(SP)_n [R is a hydrophobic group or a hydrophobic polymer; P is a polymer containing at least one selected from formulae I to III (R¹ is H or a 1-6C alkyl; R² is H or a 1-10C alkyl; R³ is H or CH₃; R⁴ is H, CH₃, etc.; X is H, COOH, etc.; Y is COOH, SO₃H, etc.) and having a degree of polymerization of 10 and 3500; (n)=1, 2] at a ratio of 0.1-5wt.% based on the total amount of the recording liquid. This recording liquid is excellent in spreading performance on a recording paper and free from the occurrence of ejection failure and irregular scattering, and therefore can produce uniform and clear images.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95942

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 11/02

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平8-253593

(22)出願日 平成8年(1996)9月25日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 久保寺 征一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 水性インクジェット記録用記録液

(57)【要約】 (修正有)

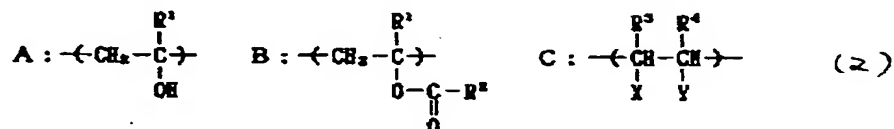
【課題】記録液の広がり良好で均一で鮮明な画像を得ることができる水性インクジェット記録用記録液を提供する。

【解決手段】水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、式(I)で表される化合物を記録液全量に対して0.1-5重量%含有。

$R-(S-P)_n$ (1)

〔式(I)中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下式(2)構造単位A、B及びCのうちの少な

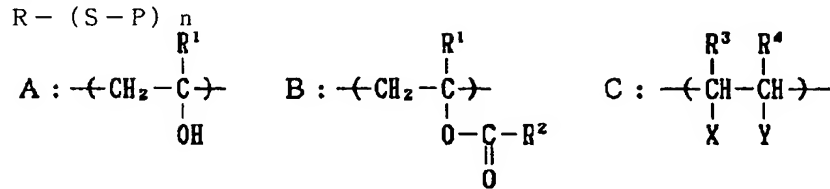
くとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1-2。R¹は-H又はのC₁₋₆アルキル基を、R²は-H又はC₁₋₁₀のアルキル基を、R³は-H又は-CH₃を、R⁴はH、-CH₃、-CH₂COOH又は-CNを、Xは-H、-COOH又は-CONH₂を、Yは-COOH、-SO₃H、-OSO₃H、-CH₂SO₃H、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H又は-CONHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻。〕



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、下記一般式（I）で表される化合物を記録液全量に対して0.1～5重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。

一般式（I）



ここで、 R^1 は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^2 は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、 R^3 は-H又は $-\text{CH}_3$ を表わし、 R^4 はH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は $-\text{CN}$ を表わし、Xは-H、 $-\text{COOH}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は $-\text{CONH}_2$ を表わし、Yは $-\text{COOH}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $-\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表わす。]

【請求項2】 前記Pが前記構造単位A、B、及びCからなり、A、B、Cの含率をそれぞれx、y及びzモル%とすると、 $x + y + z = 100$ 、 $0 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 100$ の関係である請求項1記載の水性インクジェット記録用記録液。

【請求項3】 前記Pの重合度が10～500である請求項1乃至請求項2に記載の水性インクジェット記録用記録液。

【請求項4】 前記Rが、置換又は未置換の脂肪族基、芳香族基又は脂環基である請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の水性インクジェット記録用記録液。

【請求項5】 前記 R^1 が-Hであり、 R^2 が $-\text{CH}_3$ であり、Pの構造単位Cがイタコン酸又はマレイン酸である請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の水性インクジェット記録用記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性インクジェット記録用記録液に関し、特に記録液を記録ヘッドのノズルから吐出させ、記録紙上に画像を形成するに際し、画像の白ヌケ又はドットみだれの発生を防止するのに好適な水性インクジェット記録用記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インクジェット記録用記録方式に

【式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。

【化1】

は、インキを微細なノズルからインキ滴として噴射し、各インキ滴は電気信号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極により静電偏向され、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形等を記録紙の表面に形成する方式、インキを微細なノズルから高圧電極で静電的にインキ滴として引き出して加速し、偏向電極によりインキ滴を静電偏向し、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形を記録紙表面に形成する方式、及び電気信号にตอบสนองしてインキ滴を噴射させ、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形を記録紙表面に形成する方式等がある。

【0003】このようなインクジェット記録方式において、均一で鮮明な画像を得るためには、（1）記録紙上における記録液（インキ）の広がりが良好でドット間のヌケ（白ヌケ）がないこと、（2）インキの吐出ムラがなく、ドットの異常な飛散（ドットみだれ）がないこと等が要求される。しかしながら、従来の水性インクジェット記録用記録液は、これらの特性を十分に満足できるものではなかった。

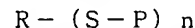
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、白ヌケやドットみだれの少ない画像を形成することができる水性インクジェット記録用記録液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記した目的は、水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、下記一般式（I）で表される化合物を記録液全量に対して0.1～5重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液によって達成される。

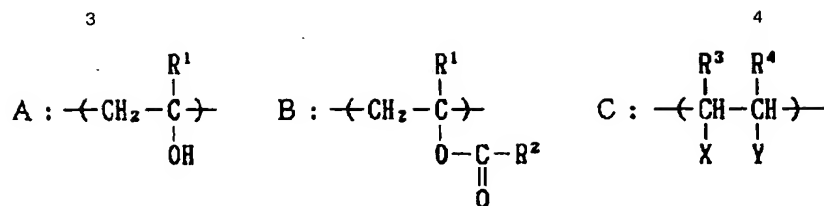
一般式（I）



【式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。

【0006】

【化2】



【0007】ここで、 R^1 は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^2 は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、 R^3 は-H又は- CH_3 を表わし、 R^4 はH、- CH_3 、- CH_2COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、- COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は- CONH_2 を表わし、Yは- COOH （アンモニウム基又は金属塩を含む）、- SO_3H （アンモニウム基又は金属塩を含む）、- OSO_3H （アンモニウム基又は金属塩を含む）、- $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は

金属塩を含む）、- $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム基又は金属塩を含む）又は- $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表わす。]

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の水性インクジェット記録用記録液における水溶性染料は、水溶性である限りとくに制約はないが、直接染料、酸性染料、反応性染料、塩基性染料等が使用可能であり、これらの染料は、例えば、以下に例示のものが挙げられる。

【0009】

〔1〕直接染料

C. I.	Direct	Yellow	27 (C. I. 13950)
C. I.	Direct	Yellow	28 (C. I. 19555)
C. I.	Direct	Yellow	33 (C. I. 29020)
C. I.	Direct	Yellow	39
C. I.	Direct	Yellow	50 (C. I. 29025)
C. I.	Direct	Yellow	86
C. I.	Direct	Yellow	100

【0010】

C. I.	Direct	Red	62 (C. I. 29175)
"	"	"	75 (C. I. 25380)
"	"	"	79 (C. I. 29065)
"	"	"	80 (C. I. 35780)
"	"	"	83 (C. I. 29225)
"	"	"	99
"	"	"	220
"	"	"	224
"	"	"	47 (C. I. 25410)
"	"	"	48 (C. I. 29125)
"	"	"	51 (C. I. 27905)
"	"	"	90
"	"	"	94

【0011】

C. I.	Direct	Blue	1 (C. I. 24410)
"	"	"	8
"	"	"	71 (C. I. 34140)
"	"	"	76 (C. I. 24411)
"	"	"	78 (C. I. 34200)
"	"	"	80
"	"	"	86 (C. I. 74180)
"	"	"	98 (C. I. 23155)
"	"	"	106 (C. I. 51300)
"	"	"	108 (C. I. 51320)
"	"	"	123 (C. I. 26705)
"	"	"	163 (C. I. 33560)

5

6

【0012】

			165
C. I.	D i r e c t	B l a c k	19 (C. I. 35255)
"	"	"	38 (C. I. 30235)
"	"	"	71 (C. I. 25040)
"	"	"	74 (C. I. 34180)
"	"	"	75 (C. I. 35870)
"	"	"	112
"	"	"	117

【0013】

10

〔II〕 酸性染料

C. I.	A c i d	Y e l l o w	17 (C. I. 18965)
"	"	"	23 (C. I. 19140)
"	"	"	25 (C. I. 18835)
"	"	"	29 (C. I. 18900)
"	"	"	38 (C. I. 25135)
"	"	"	49
"	"	"	59
"	"	"	61
"	"	"	99 (C. I. 13900)
"	"	"	111
"	"	"	114
"	"	"	116

【0014】

C. I.	A c i d	R e d	1 (C. I. 18050)
"	"	"	8 (C. I. 14900)
"	"	"	32 (C. I. 17065)
"	"	"	35 (C. I. 18065)
"	"	"	37 (C. I. 17045)
"	"	"	42 (C. I. 17070)
"	"	"	52 (C. I. 45100)
"	"	"	80 (C. I. 68215)
"	"	"	82 (C. I. 68205)
"	"	"	83 (C. I. 65220)
"	"	"	119
"	"	"	131
"	"	"	133 (C. I. 17995)
"	"	"	134 (C. I. 24810)
"	"	"	154 (C. I. 24800)
"	"	"	184 (C. I. 15685)
"	"	"	249 (C. I. 18134)
"	"	"	254
"	"	"	256

【0015】

C. I.	A c i d	V i o l e t	11 (C. I. 17060)
"	"	"	34 (C. I. 61710, 61800)
"	"	"	75

【0016】

C. I.	A c i d	B l u e	9 (C. I. 42090)
-------	---------	---------	-----------------

7

8

〃	〃	〃	29 (C. I. 20460)
〃	〃	〃	126
〃	〃	〃	171
〃	〃	〃	175
〃	〃	〃	183

【0017】

C. I.	A c i d	B l a c k	1 (C. I. 20470)
〃	〃	〃	24 (C. I. 26370)
〃	〃	〃	26 (C. I. 26070)
〃	〃	〃	48 (C. I. 65005)
〃	〃	〃	52 (C. I. 15711)
〃	〃	〃	58
〃	〃	〃	60
〃	〃	〃	94 (C. I. 30336)
〃	〃	〃	107
〃	〃	〃	109
〃	〃	〃	119
〃	〃	〃	131
〃	〃	〃	155

【0018】

20

[III] 反応性染料

C. I.	R e a c t i v e	B l u e	7 (C. I. 74460)
〃	〃	〃	14
〃	〃	〃	15
〃	〃	〃	18
〃	〃	〃	21
〃	〃	〃	25

【0019】

C. I.	R e a c t i v e	Y e l l o w	1
〃	〃	〃	2 (C. I. 18972)
〃	〃	〃	3 (C. I. 13245)
〃	〃	〃	13
〃	〃	〃	14
〃	〃	〃	15
〃	〃	〃	17 (C. I. 18852)

【0020】

C. I.	R e a c t i v e	R e d	2
〃	〃	〃	6 (C. I. 17965)
〃	〃	〃	11
2 〃	〃	〃	17 (C. I. 18155)
〃	〃	〃	23
〃	〃	〃	66

【0021】

C. I.	R e a c t i v e	V i o l e t	2 (C. I. 18157)
〃	〃	〃	4
〃	〃	〃	8
〃	〃	〃	9

【0022】

[IV] 塩基性染料

C. I.	B a s i c	Y e l l o w	11 (C. I. 48055)
-------	-----------	-------------	------------------

9

10

〃	〃	〃	1 4
〃	〃	〃	2 1
〃	〃	〃	3 2

【0023】

C. I.	Basic	Red	1 (C. I. 45160)
〃	〃	〃	2 (C. I. 50240)
〃	〃	〃	9 (C. I. 42500)
〃	〃	〃	12 (C. I. 48070)
〃	〃	〃	13 (C. I. 48015)

【0024】

C. I.	Basic	Violet	3 (C. I. 42555)
〃	〃	〃	7 (C. I. 48020)
〃	〃	〃	14 (C. I. 42510)

【0025】

C. I.	Basic	Black	3 (C. I. 51005)
〃	〃	〃	9 (C. I. 52015)
〃	〃	〃	24 (C. I. 52030)
〃	〃	〃	25 (C. I. 52025)

【0026】これらの染料のインキ組成物中への添加量は被印字体（記録紙）表面にインクジェットされた像の色彩強度により決定される。像の色彩強度はインキと被印字体との相互作用で決まってくるものであり、これら染料のインキへの添加量は被印字体との関係で決められる。このため、イエロー、マゼンダ、シアンおよびブラックインキ調整にはそれぞれの色のインキにおいて1種または2種以上の水溶性染料を全インキ組成物重量に対し0.2～1.5重量部添加、望ましくは0.5～1.0重量部添加することが好ましく、最も好適には2～9重量部である。

【0027】本発明は、上記した水溶性染料と共に下記

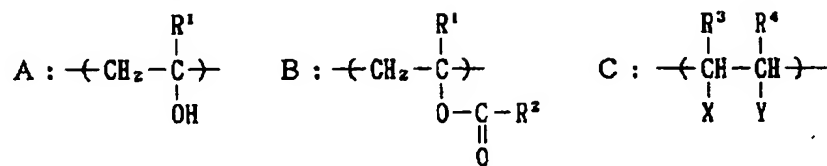
一般式（I）で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1～5重量部含有する。一般式（I）で表される化合物の含有量が0.1重量部より少ないとドットの異常な飛散が発生し、5重量部を超えるとノズルにおける吐出性が不安定になる。

一般式（I） $R - (S - P)_n$

〔式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。〕

【0028】

【化3】



【0029】ここで、R¹ は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、R² は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、R³ は-H又は-CH₃を表わし、R⁴はH、-CH₃、-CH₂COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONH₂を表わし、Yは-CH₂COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-SO₃H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-OSO₃H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CH₂SO₃H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃C¹⁻を表わす。〕

【0030】上記一般式（I）で表わされる化合物の代

表的な例として、ビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体あるいは更にカルボキシル基等のアニオン性基を有する第3モノマー成分を含むビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をアルキル基又は疎水性重合体で変性したものが挙げられる。一般式（I）において、R¹は-Hが好ましく、R²は-CH₃が好ましい。一般式（I）におけるRの疎水性基としては、脂肪族基（例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）、芳香族基（例えばフェニル基、ナフチル基など）及び脂環基があり、これらは置換されているものも含む。置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ア

ルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基などが挙げられる。

【0031】一般式(I)におけるRの疎水性基がアルキル基の場合には、炭素数3~70、好ましくは4~50、特に8~24が好ましい。更に、Rは、置換又は未置換の、脂環基、芳香族炭化水素基又は疎水性重合体の場合、水溶性染料との相溶性が高く、水溶性染料の分散安定性を高める効果がより大きい。

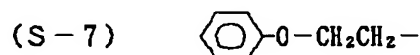
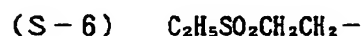
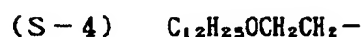
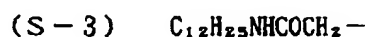
【0032】また、一般式(I)におけるRが疎水性重合体の場合、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル(例えばポリメタクリル酸メチル)及びその誘導体、ポリアリル酸エステル及びその誘導体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリバーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共

重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレンの如き水に不溶性のポリオキシアルキレン類、更にはポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体等が挙げられる。特にポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルが好ましく用いられる。また、疎水性重合体の重合度は2以上500以下、好ましくは2以上200以下、更に好ましくは2以上100以下である。

【0033】一般式(I)のRが疎水性基の場合の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

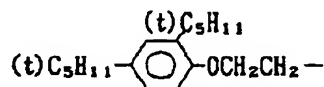
【0034】

【化4】



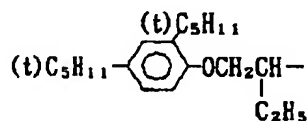
【0035】

(S-8)



【化5】

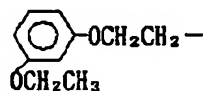
(S-9)



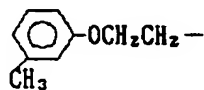
(S-10)



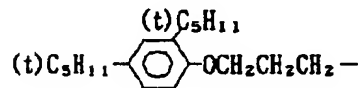
(S-11)



(S-12)



(S-13)



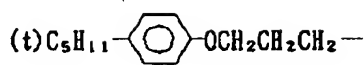
【0036】

【化6】

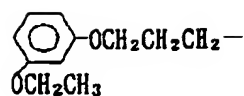
13

14

(S-14)



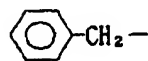
(S-15)



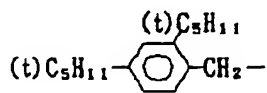
(S-16)



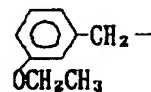
(S-17)



(S-18)



(S-19)



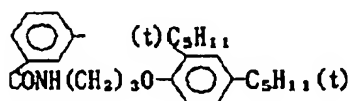
(S-20)



20

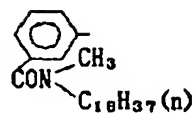
【0037】

(S-21)

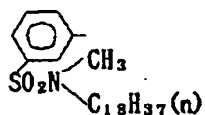


【化7】

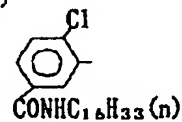
(S-22)



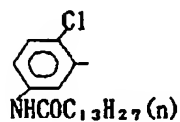
(S-23)



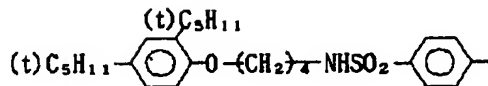
(S-24)



(S-25)



(S-26)



【0038】

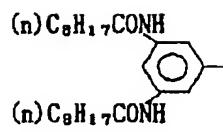
【化8】

40

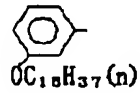
15

16

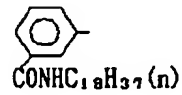
(S-27)



(S-29)

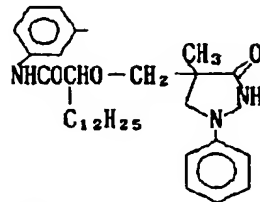


(S-31)

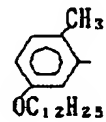


【0039】

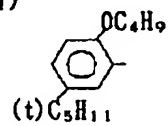
(S-33)



(S-35)

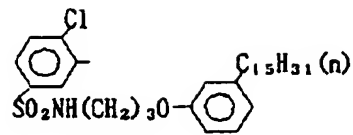


(S-37)

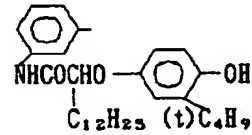


【0040】

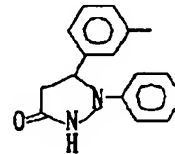
(S-28)



(S-30)

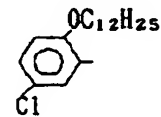


(S-32)

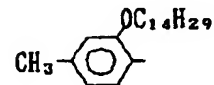


20 【化9】

(S-34)



(S-36)



【化10】

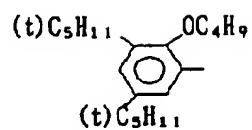
40

50

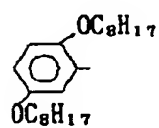
17

18

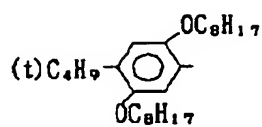
(S-38)



(S-40)

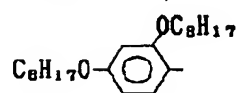


(S-42)

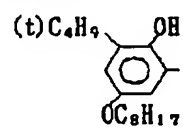


【0041】

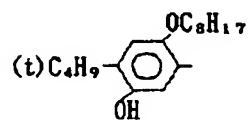
(S-43)



(S-45)

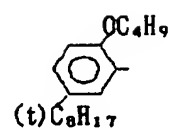


(S-47)

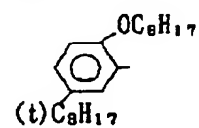


【0042】

(S-39)

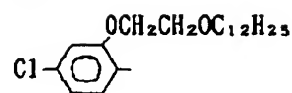


(S-41)

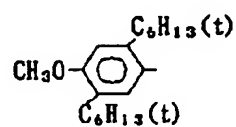


【化11】

(S-44)



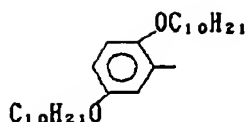
(S-46)



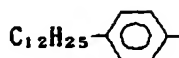
【化12】

19

(S-48)



(S-50)



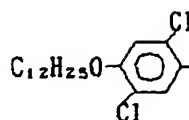
【0043】本発明の一般式(I)で表される化合物に関し、重合体Pは上記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含む重合体である。重合体Aを構成する構造単位Aとしては具体的には、ビニルアルコール、 α -メチルビニルアルコール、 α -プロピルビニルアルコール等が挙げられる。重合体Pを構成する構造単位Bとしては酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びこれらの α 置換体が挙げられる。更に重合体Pを構成する構造単位Cとしてはアクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸(それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、マレイン酸又はイタコン酸(それぞれモノアルキルエステル、アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸又は2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸(それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド又はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の水中でイオン解離する単量体単位が挙げられる。特にイタコン酸、マレイン酸が好ましい。

【0044】これらの中で構造単位Aとしては、ビニルアルコール単位が、構造単位Bとしては酢酸ビニル単位が、また構造単位Cとしてはカルボン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)を含むビニルモノマー単位又はスルホン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)を含むビニルモノマー単位がより好ましい単位である。

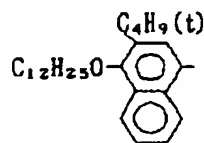
【0045】重合体Pを構成する上記構造単位A、B及びCの含量については特に制限はないが、A、B、Cの含率をそれぞれx、y、zモル%とすると、 $x+y+z=100$ 、 $0 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 100$ が好ましく、 $x+y+z=100$ 、 $0 \leq x \leq 10$

20

(S-49)



(S-51)



0、 $0 \leq y \leq 50$ 、 $0 \leq z \leq 50$ が特に好ましい。また、構造単位Cの含量が1モル%以下の場合、一般式(P)で表される重合体が水溶性又は水分散性であるためには、構造単位Aの含量は50モル%~100モル%であるのが好ましい。

【0046】本発明の一般式(I)で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明の一般式(I)で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、重合体Pが上記構造単位A、B及びC以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又はフッ化ビニル単位が挙げられる。該重合体Pの重合度は10~3500、好ましくは10~2000、更に好ましくは10~1000、特に好ましくは10~500である。

【0047】該重合体Pの構造単位A及びBにおけるR²の低級アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。また、該アルキル基はヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等により置換されていてもよい。

【0048】本発明の一般式(I)で表される化合物は、本発明の目的により、これを構成するP及びRの最適化学組成、分子量等は異なるが、どの目的においても、PとRの重量比が $0.001 \leq R/P \leq 2$ 、より好ましくは $0.01 \leq R/P \leq 1$ の組成を有するものが特に効果が優れている。

【0049】本発明における一般式(I)で表わされる化合物の具体例を表-Aに挙げるが、これに限定されるものではない。

【0050】

【表1】

表A

化合物 No.	R	P				n ^{*3}	
		重合度	A ^{*1} 含率 (モル%)	B ^{*2} 含率 (モル%)	C含率 (モル%)		重合度
P-1	(S-1)	—	98	2	—	300	1
P-2	(S-1)	—	88	12	—	300	1
P-3	(S-1)	—	98	2	—	200	1
P-4	n-C ₄ H ₉	—	90	10	—	78	1
P-5	n-C ₈ H ₁₇	—	88	12	—	88	1
P-6	n-C ₃₀ H ₆₁	—	88	12	—	750	1
P-7	n-C ₁₈ H ₃₇	—	98	2	—	260	1
P-8	C ₁₂ H ₂₅ (分岐)	—	98	2	—	300	1
P-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-CH}_3 \\ \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	1
P-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	150	1
P-11	ポリオキシブレン ビレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	440	1
P-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同上	10.0	45

【0051】

【表2】

表-A (つづき1)

化合物 No.	R	P				n [*]	
		重合度	A ^{*1} 含率 (モル%)	B ^{*2} 含率 (モル%)	C含率 (モル%)		重合度
P-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	105	
P-14	ポリオキシプロ ピレン	50	95.6	2.4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110	2
P-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	85	2
P-16	ポリスチレン	20	88	2	同上	300	1
P-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同上	300	1
P-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同上	300	1

【0052】

【表3】

表-A (つづき2)

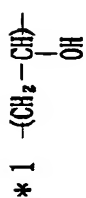
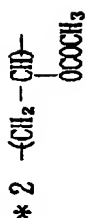
化合物 No.	R	P					n ^{*3}	
		重合度	A ^{*1} 含率 (モル%)	B ^{*2} 含率 (モル%)	C含率 (モル%)	重合度		
P-20	(S-1)	—	88	2	同上	10.0	400	1
P-21	(S-1)	—	88	2	同上	7.5	300	1
P-22	(S-1)	—	88	2	同上	5.0	300	1
P-23	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	—	—	300	1
P-24	ポリスチレン	20	98	2	—	—	300	1
P-25	(S-7)	—	98	2	—	—	180	1
P-26	(S-8)	—	98	2	—	—	110	1
P-27	(S-10)	—	98	2	—	—	190	1
P-28	(S-18)	—	98	2	—	—	88	1
P-29	(S-27)	—	98	2	—	—	200	1
P-30	(S-50)	—	98	2	—	—	200	1
P-31	(S-39)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{CH)-} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	5.0	400	1
P-32	(S-50)	—	93	2	同上	—	400	1

【0053】

【表4】

表-A (つづき3)

化合物 No.	R	P				n ^{*3}
		重合度	A ^{*1} 含率 (モル%)	B ^{*2} 含率 (モル%)	C含率 (モル%)	重合度
P-33	(S-1)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{-(CH)-} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	300
P-34	(S-39)	—	93	2	同上	300
P-35	(S-50)	—	93	2	同上	300
P-36	ポリスチレン	20	93	2	同上	1

* 3 R-(S-P)_n

* 1

【0054】本発明の記録液は、上記した成分の他に下記の溶媒を混合して使用することができる。例えば；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、等の炭素数1～10のアルキルアルコール、；例えば、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラリン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン等で代表される脂肪族または芳香族炭化水

素系溶剤、；例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、等のハロゲン化炭化水素系溶剤、；例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、等のエーテル系溶剤、；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、等のケトン系溶剤、；例えば、ギ酸エチル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、フェニルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、等のエステル系溶剤、；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、；その他のアミン系、アミド系、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環系、バレロラクトン、カプロラクトン等のオキシカルボン酸の分子内エステル系等の各種溶剤が挙げられる。特に本発明の記録液においては、3-スルホレンに対しPEG-200、PEG-300等のポリエチレングリコール及び／又はN-メチルピロリドン等を併用することが望ましい。

【0055】また、本発明の記録液には、必要に応じて保湿剤、溶解化剤を含有することができる。これらの保湿剤、溶解化剤としては、特公昭58-27762号に記載されたものが好適である。具体的には、①5～7員含窒素複素環式ケトン化合物の少なくとも1種と、②脂肪族スルホン化合物、脂環式スルホン化合物又は脂環式スルホキシド化合物の少なくとも1種、との組み合わせたものが望ましい。

【0056】これらの化合物は、保浸剤および溶解化剤として著しい効果を示し、従来公知の親水性有機溶剤としてのアルキレングリコール類、アルキレングリコールのアルキルエーテル類、カルボン酸アミド誘導体、ラクトン類、ジオキシエチレン硫黄化合物、アルコールアミン類、一価、二価又は三価アルコール類、炭酸エステル類、尿素誘導体、エチレンオキシド付加物、N-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー、ヒドロキシプロピルセルローズ等の繊維素誘導体、などを添加してもそれらの効果の減少を示さない。また、保湿剤は、ノズルの目づまりの原因の1つとして染料およびその他の化合物の乾きによる固化防止のための作用を有する。

【0057】更にノズルの目づまりのもう一つの原因としては黴の発生と、それによる凝集物の発生が考えられ、防黴剤も添加される。黴またはバクテリアはインクジェット印刷装置におけるインキ流路、保存タンク、ノズル等あらゆる部分に生存しており、栄養源、温度、湿度等の増殖に適した条件が整えば、黴またはバクテリアは著しく増殖し、コロニーの発生、染料をはじめとする組成物をとり込んだ凝集物を生じ、目づまりの原因を作る。

【0058】従来、黴またはバクテリアに起因する目づまりの防止のために米国特許第3,705,043号に開示されているジオキシン(2,2-ジメチル-6-アセトキシ-ジオキシン-1,3)、特開昭50-95008号に開示されているナトリウムオマジン(2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩)、特開昭53-135707号に開示されている8-キノリノールクエン酸塩、特公昭54-16243号及び同54-16244号に開示されているデヒドロ酢酸ナトリウム及び1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンアミン塩及び2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾールなどを用いることが知られている。本発明の記録液において、黴またはバクテリアによる目づまりを防止することが望ましく、前記した公知の化合物を添加することができる。そのインキへの添加量は防黴効果を保ちインクジェット特性を失わない範囲で添加することができる。

【0059】本発明の記録液には、酸素吸収剤も添加することができる。酸素吸収剤としては特開昭52-74406、特開昭53-61412に記載されている亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩；特開昭56-24472に記載されているD-グルコース、L-アスコルビン酸等が使用できる。

【0060】さらに表面張力調整剤としてカチオン性界面活性剤(例えばアルキルピリジウム硫酸塩等)、アニオン性界面活性剤(例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等)、非イオン性界面活性剤(例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等)あるいは両イオン性界面活性剤が使用できる。

【0061】また、本発明の記録液には、pH調整剤として、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビスクロウンデセン等のアルカリ、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸カリウム等の酸を使用することができる。

【0062】本発明のインキを用いることのできるインクジェットプリンターとしては特に制限はなく米国特許第3,298,030号明細書に記載されている如き電荷制御方式のもの、及び米国特許第3,747,120号明細書に記載されている如き圧力パルス方式のものなどいづれにも用いることができる。

【0063】また、本発明のインキを用いて、インクジェットプリントをするのに用いられる被印字体(記録紙)における支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μ m、坪量は1

0~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0064】支持体上に設けられるインキ受容層には、顔料と共に水性結着剤が含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0065】インク受容層に含有される水性結着剤としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性結着剤は単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0066】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に必要に応じて、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0067】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15重量%が好ましく、特に3~10重量%であることが好ましい。

【0068】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜

鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。さらに界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、エーテル型、エーテルエステル型のノニオン系界面活性剤、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤のいずれも使用可能である。

【0069】その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0070】記録紙には、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダル

<記録液の調製>

C. I. Acid Black 52

(C. I. -157111)

N-メチルピロリドン

ジエチレングリコール

ポリエチレングリコール (PEG-300)

本化合物P-1

水

5部

20部

20部

5部

0.5部

49.5部

上記の組成の混合物を50℃に加熱溶解し、平均孔径0.8μmのマイクロフィルタにより濾過し、目的とするインキ100部を得た。

【0074】<記録紙の作製>LBKP90部、NBKP10部からなる木材パルプ100部を濾水度CSF400ccに叩解し、タルク8部、ロジン0.7部、硫酸アルミニウム1.5部添加して秤量80g/m²の原紙を抄紙した。抄紙時にサイズプレスにより固形分1.5g/m²の酸化デンプンを付着させ、塗布用原紙とした。

【0075】一方、合成非晶質シリカ(粒径7μm)100部、シラノール変成PVA50部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン60部、硫酸亜鉛10部よりなる固形分20%の塗布液を調製した。

【0076】前述の原紙に前記塗布液を固形分10g/m²となるようにカーテンコーターで塗布乾燥し、記録紙を作製した。

【0077】実施例2~7及び比較例A~C

実施例2~実施例7及び比較例A~Cは、染料は実施例

アルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0071】バックコート層に含有される水性結着剤としては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中、部は重量部を意味する。

【0073】実施例1

1と共通成分とし、溶剤はそれぞれ表5に示す組成からなる記録液を調製した。

【0078】<試験法>上記のようにして得られたインキを用い、インクジェットプリンター(フジックスカラープレゼンテーションプリンターKaieida<富士写真フイルム(株)製>)で上記の記録紙に印画を行い「吐出安定性」及び「ドットみだれ」を評価した。

【0079】<印画テスト評価>

5点:吐出不良又はドットみだれの発生なし

4点:吐出不良又はドットみだれの若干の発生はみられるが実用上問題のないレベル

3点:印画パターンによっては吐出不良又はドットみだれが実用上問題となるレベル

2点:吐出不良又はドットみだれが実用上不可レベル

1点:吐出不良又はドットみだれの発生が著しく不可

【0080】試験結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

表5

実施例 No.		1	2	3	4	5	6	7	A	B	C
N-メチルピロリドン		20	20	25	20	20	20	20	20	20	20
ジエチレングリコール		20	20	15	20	20	30	20	20	20	30
ポリエチレングリコール(PEG-300)		5	5	4	5	4	—	5	5	5	—
P-1		0.5	2	—	—	—	—	—	—	7	—
P-3		—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
P-16		—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
P-22		—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
P-31		—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
P-33		—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—
水		54.5	53	55.5	54.5	55.5	49.5	54.5	55	48	50
印画テスト	吐出安定性	5	4	5	5	4	4	5	3	2	2
	ドットみだれ	5	5	4	5	5	5	4	2	3	3

【0082】表5は、実施例1～実施例7に示す本発明のインクジェット記録用記録液では吐出不良及びドットみだれ共に実用上問題のないレベルであることを示している。比較例A～比較例Cに示す水性インクジェット記録用記録液では、吐出不良及び／又はドットみだれが実用上問題のあるレベルであることを示している。

【0083】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、記録紙における記録液の広がり良好で吐出不良の発生がなく、かつ、ドットの異常な飛散（ドット乱れ）がないので均一で鮮明な画像を得ることができる。